



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08295503 A**(43) Date of publication of application: **12 . 11 . 96**

(51) Int. Cl.

**C01B 3/58  
B01J 23/46**(21) Application number: **08040862**(22) Date of filing: **28 . 02 . 96**(30) Priority: **01 . 03 . 95 JP 07 41852**(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**(72) Inventor: **AKIMOTO YASUSHI****(54) METHOD FOR REMOVING CO IN GASEOUS HYDROGEN****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To efficiently obtain a hydrogen-contg. gas for a fuel cell sufficiently reduced in CO concn. by treating the gaseous hydrogen contg. CO<sub>2</sub>, CO and O<sub>2</sub> with a ruthenium-on-titanium oxide catalyst.

**CONSTITUTION:** Carbon mono-oxide is selectively removed by conversion from a reformed gas obtained by steam-reforming various hydrogen producing fuels (e.g. hydrocarbonic fuel such as natural gas, petroleum gas,

naphtha, kerosene and synthetic petroleum, alcoholic fuel such as methanol and mixed alcohol or city gas) by this method. The CO concn. in the reformed gas is appropriately reduced to  $\leq 0.1$  mol per mol hydrogen. CO is selectively removed by this catalyst from even a reformed gas having a high content of CO<sub>2</sub>. Further, CO is efficiently removed from gas contg.  $\sim 10\%$  CO<sub>2</sub> at a relatively high temp. of 80 to 350°C. The ratio of the deposited ruthenium to titanium oxide is controlled to 0.1 to 10wt.%, and the deposition is conducted at room temp. to 90°C for 1min to 10hr.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295503

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/58			C 0 1 B 3/58	
B 0 1 J 23/46	3 0 1		B 0 1 J 23/46	3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-40862

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(31) 優先権主張番号 特願平7-41852

(32) 優先日 平7(1995)3月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 秋元 恭志

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 水素ガス中のCOの除去方法

## (57) 【要約】

【課題】 100℃以上という比較的高い温度範囲でCOを選択的に転化除去し、CO濃度を十分に低減させることができる水素ガス中のCOの除去方法を提供する。このCOの除去方法を適用してCO濃度が十分に低減化された燃料電池用の水素含有ガスを効率よく製造する方法を提供し、この方法により得られる水素含有ガスを低温型燃料電池の燃料として用い、発電装置の燃料電池水素極のCOによる被毒を防止し、電池の長寿命化と出力の安定性向上を図るとともに、熱回収効率に優れた燃料電池システムを提供する。

【解決手段】 水素を主成分としかつCO<sub>2</sub>、CO及びO<sub>2</sub>を含有する水素ガスを触媒と接触させてCOを選択的に転化除去する方法において、前記触媒として、酸化チタンにルテニウムを担持した触媒を用いる。この方法を改質ガスに適用して燃料電池用の水素含有ガスを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素を主成分としかつ  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  及び  $\text{O}_2$  を含有する水素ガスを触媒と接触させて  $\text{CO}$  を選択的に転化除去する方法において、前記触媒として、酸化チタンにルテニウムを担持した触媒を用いることを特徴とする水素ガス中の  $\text{CO}$  の除去方法。

【請求項 2】 酸化チタンにルテニウムを担持した触媒のルテニウム源が  $\text{RuCl}_3$  である請求項 1 記載の水素ガス中の  $\text{CO}$  の除去方法。

【請求項 3】 酸化チタンにルテニウムを担持した触媒のルテニウム源が  $\text{Ru red} [\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  である請求項 1 記載の水素ガス中の  $\text{CO}$  の除去方法。

【請求項 4】 水素を主成分としかつ  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  及び  $\text{O}_2$  を含有する水素ガスが、改質反応によって少なくとも水素を含有する燃料ガスに転化可能な水素製造用燃料を改質することによって得られた改質ガスに  $\text{O}_2$  含有ガスを混合してなる混合ガスである請求項 1～3 いずれか記載の水素ガス中の  $\text{CO}$  の除去方法。

【請求項 5】 改質反応によって少なくとも水素を含有する燃料ガスに転化可能な水素製造用燃料を改質することによって得られる改質ガスであって、水素を主成分としかつ  $\text{CO}_2$  及び  $\text{CO}$  を含有する改質ガスに酸素含有ガスを混合してなる混合ガスを触媒と接触させて  $\text{CO}$  を選択的に転化除去する燃料電池用の水素含有ガスの製造方法において、 $\text{CO}$  の除去を請求項 1～4 いずれか記載の方法で行うことを特徴とする燃料電池用の水素含有ガスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

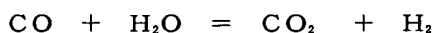
## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素を主成分としかつ  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  及び  $\text{O}_2$  を含有する水素ガスから  $\text{CO}$  を選択的に除去する方法に関し、より詳しくいうと、各種の水素製造用燃料 [例えば、メタン若しくは天然ガス (LNG)、プロパン、ブタン若しくは石油ガス (LPG)、ナフサ、灯油、軽油、合成石油等の炭化水素系燃料、メタノール、混合アルコール等のアルコール系燃料、あるいは都市ガス等] の水蒸気改質等によって得られた改質ガスから  $\text{CO}$  を選択性よく転化除去することができる水素ガス中の  $\text{CO}$  の除去方法に関する。

【0002】 また、本発明はこの  $\text{CO}$  の除去方法を用いた燃料電池用水素含有ガスの製造方法、特に高分子電解質型燃料電池用水素含有ガスの製造方法に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 燃料電池による発電は、低公害でエネルギーロスが少なく、設置場所の選択、増設、操作性等の \*



しかしながら、このシフト反応のみによる方法では、化学平衡上の制約から  $\text{CO}$  濃度の低減には限界があり、一般に、 $\text{CO}$  濃度を 1% 以下にするのは困難である。

\* 点でも有利であるなど種々の利点を有することから、近年特に注目を集めている。燃料電池には、燃料や電解質の種類あるいは作動温度等によって種々のタイプのものが知られているが、中でも水素を還元剤 (活物質) とし、酸素 (空気等) を酸化剤とする、いわゆる水素-酸素燃料電池 (低温作動型の燃料電池) の開発・実用化が最も進んでおり、今後ますます普及が見込まれている。

【0004】 このような水素-酸素燃料電池にも電解質の種類や電極等の構成によって種々のタイプのものがあり、その代表的なものとして、例えば、リン酸燃料電池、 $\text{KOH}$  型燃料電池、固体高分子電解質型燃料電池などがある。このような燃料電池、特に高分子電解質型燃料電池等の低温作動型燃料電池の場合には、電極に白金 (白金触媒) が使用されている。ところが、電極に用いている白金 (白金触媒) は  $\text{CO}$  によって被毒されやすいので、燃料中に  $\text{CO}$  があるレベル以上含まれていると発電性能が低下したり、濃度によっては全く発電ができなくなってしまうという重大な問題点がある。この  $\text{CO}$  被毒による触媒活性の劣化は、特に低温ほど著しいので、この問題は、低温作動型の燃料電池の場合に特に深刻となる。

【0005】 したがって、こうした白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料としては純粋な水素が好ましいが、実的な点からは安価で貯蔵性に優れたあるいはすでに公共的な供給システムが完備されている各種の燃料

[例えば、メタン若しくは天然ガス (LNG)、プロパン、ブタン等の石油ガス (LPG)、ナフサ、灯油、軽油等の各種の炭化水素系燃料あるいはメタノール等のアルコール系燃料、あるいは都市ガス、その他の水素製造用燃料] の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスをを用いることが一般的になっており、このような改質設備を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進められている。しかしながら、こうした改質ガス中には、一般に、水素の他にかなりの濃度の  $\text{CO}$  が含まれているので、この  $\text{CO}$  を白金系電極触媒に無害な  $\text{CO}_2$  等に転化し、燃料中の  $\text{CO}$  濃度を低減させる技術の開発が強く望まれている。その際、 $\text{CO}$  の濃度を、通常 1000 ppm 以下、好ましくは 100 ppm 以下、更に好ましくは 10 ppm 以下という低濃度になまで低減することが望ましいとされている。

【0006】 上記の問題を解決するために、燃料ガス (改質ガス等の水素含有ガス) 中の  $\text{CO}$  の濃度を低減させる手段の一つとして、下記の式 (1) で表されるシフト反応 (水性ガスシフト反応) を利用する技術が提案されている。

## 【0007】

(1)

【0008】 そこで、 $\text{CO}$  濃度をより低濃度まで低減させる手段として、改質ガス中に酸素又は酸素含有ガス (空気等) を導入 (添加) し、 $\text{CO}$  を  $\text{CO}_2$  に変換する方法

が提案されている。しかしながら、この場合改質ガス中には水素が多量（～75容量%）に存在しているため、COを酸化しようとするとき水素も酸化されてしまい、CO濃度が十分に低減できないことがある。

【0009】この問題を解決するための方法としては、改質ガス中に酸素又は酸素含有ガスを導入してCOをCO<sub>2</sub>に酸化するに際し、COだけを選択的に酸化する触媒を使用する方法が考えられる。

【0010】COの酸化触媒としては、従来、Pt/アルミナ、Pt/SnO<sub>2</sub>、Pt/C、Co/TiO<sub>2</sub>、ポプカライト、Pd/アルミナなどの触媒系が知られているが、これらの触媒は対湿度耐性が十分でなく、反応温度域が低く、また、COの酸化に対する選択性が低いいため、改質ガスのような水素が多量に存在している中の少量のCOを1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは10ppm以下という低濃度まで低減するためには、同時に大量の水素も酸化により犠牲にしなければならない。

【0011】特開平5-201702号公報には、水素富化CO含有ガスからCOを選択除去して自動車用燃料電池系に供給するためのCOを含まない水素含有ガスの製造方法が記載されている。ここで用いられている触媒は、Rh若しくはRuを担体に担持したものである。また、担体としては、アルミナが用いられており、反応条件は、反応温度120℃以下、好ましくは100℃以下で、ガスの組成はO<sub>2</sub>:COの比が1:1よりも小さいものを用いている。そして、実施例として用いられているガスのCO濃度は900ppmと低い値となっている。この条件の下でCOは選択的に酸化されCOを含まない（CO:10ppm以下）水素含有ガスを得ることができるが、低いCO濃度のガスにしか適用できないという問題点がある。

【0012】また、特開平5-258764号公報には、メタノールの改質器で改質されたガス（水素以外に、CO<sub>2</sub>:20容量%、CO:7～10容量%）をFe-Cr触媒を用いてCO濃度を1容量%まで低減し、更にCOをRh、Ni、Pdから選ばれる少なくとも1種以上を触媒成分として含む触媒を用いたメタネーションにより低減することが記載されている。更に上記触媒成分以外に、Fe、Co、Ru又はIrを触媒成分として添加することも記載されている。

【0013】そして上記触媒で低減できなかったCOについては、プラズマ発生器により発生したプラズマにより酸化して除去している。この方法により、高分子型燃料電池の電極として用いられている白金触媒を被毒しない改質ガスが提供できるが、この方法はプラズマ発生器を使用することから反応装置が大きくなるという問題がある。また、メタネーション反応の反応温度が150～500℃、好ましくは300℃で行われるため、COばかりでなく、CO<sub>2</sub>までもメタン化し、燃料として用い

られる多量のH<sub>2</sub>が消費され、燃料電池用の水素ガスからのCO除去装置としては不向きであるという問題点がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水素ガス中のCOを100℃以上、好ましくは100～300℃という比較的高い温度範囲で効率よく選択的に転化除去し、CO濃度を十分に低減させることができる水素ガス中のCOの除去方法を提供することを目的とする。

10 【0015】本発明は、また、このCOの除去方法を適用したCO濃度が十分に低減化された燃料電池用の水素含有ガスを効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

【0016】本発明は、また、この方法により得られる水素含有ガスを水素-酸素型燃料電池、特に高分子電解質型燃料電池等の低温型燃料電池の燃料として用い、発電装置の燃料電池水素極のCOによる被毒を防止し、電池の長寿命化と出力の安定性向上を図るとともに、熱回収効率に優れた燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく、鋭意研究を重ねた結果、酸化チタンにルテニウムを担持した触媒を用いることにより、水素ガス中のCOを比較的高温で効率よく転化除去することが可能であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0018】すなわち、本発明は、水素を主成分としかつCO<sub>2</sub>、CO及びO<sub>2</sub>を含有する水素ガスを触媒と接触させてCOを選択的に転化除去する方法において、前記触媒として、酸化チタンにルテニウムを担持した触媒を用いることを特徴とする水素ガス中のCOの除去方法を提供するものである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のCOの除去方法は、改質反応によって水素を含有する燃料ガスに転化可能な水素製造用燃料を改質することによって得られる改質ガス等の水素ガス中のCOを選択的に除去するのに好適に利用され、燃料電池用水素含有ガスの製造に好適に利用されるが、これに限定されるものではない。

【0020】以下、改質ガスから燃料電池用水素含有ガスの製造方法について説明する。

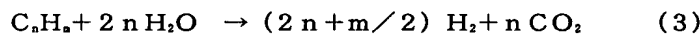
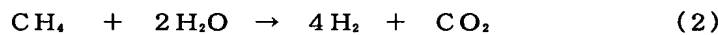
【0021】1. 燃料の改質工程

本発明の方法においては、各種の水素製造用燃料の改質によって得られる改質ガス（水素を主成分としかつCOを含有する燃料ガス）に含まれるCOを触媒を用いて選択的に転化除去し、CO濃度が十分に低減された所望の水素含有ガスを製造するが、該改質ガスを得るための改質工程（改質反応）は、以下に示すように、従来の燃料電池システムにおいて実施あるいは提案されている方法

など任意の方法によって行うことができる。したがって、予め改質装置を備えた燃料電池システムにおいては、それをそのまま利用して同様に改質ガスを調製してもよい。

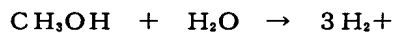
【0022】この改質反応の原料として用いる燃料としては、適当な改質反応によって水素を主成分としかつCOを含有する燃料ガスに転化可能な各種の種類及び組成の水素製造用燃料が使用可能であり、具体的には例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素（単独でも混合物でもよい）、あるいは、天然ガス（LNG）、石油ガス（LPG）、ナフサ、灯油、軽油、合成石油等の炭化水素系燃料、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類（単独でも混合物でもよい）、更には、各種の都市ガス、合成ガス、石炭などを適宜使用することができる。これらのうち、どのような水素製造用燃料を用いるかは、燃料電池システムの規模や燃料の供給事情などの諸条件を考慮して定めればよいのであるが、通常は、メタノール、メタン若しくはLNG、プロパン若しくはLPG、ナフサ若しくは低級飽和炭化水素、メタンを含有する都市ガスなどが好適に使用される。

\*



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

※



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

【0027】更に、COを前記（1）式で表されるシフト反応を利用して変性改質しても、このシフト反応は平衡反応であるのでかなりの濃度のCOが残存することになる。したがって、こうした反応による改質ガス中には、多量の水素の他にCO<sub>2</sub>や未反応の水蒸気等と若干のCOが含まれることになる。

【0028】前記改質反応に有効な触媒としては、原料（燃料）の種類や反応の種類あるいは反応条件等に応じて多種多様なものが知られている。それらのうちのいくつかを具体的に例示すると、炭化水素やメタノール等の水蒸気改質に有効な触媒としては、例えば、Cu-ZnO系触媒、Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒、担持Ni系触媒、Cu-Ni-ZnO系触媒、Cu-Ni-MgO系触媒、Pd-ZnO系触媒などを挙げることができ、また、炭化水素類の接触改質反応や部分酸化に有効な触媒としては、例えば、担持Pt系触媒、担持Ni系触媒などを挙げることができる。もちろん、前記改質反応に使用可能な触媒は、上記例示のものに限定されるものではなく、原料（燃料）の種類や反応の種類あるいは反応条件等に応じて適当なものを適宜選定して用いればよい。

【0029】改質装置としても特に制限はなく、従来の燃料電池システム等に常用されるものなど任意の形式の

\*【0023】前記改質反応としては、水蒸気改質反応（スチームリホーミング）が最も一般的であるが、原料によってはより一般の改質反応（例えば、熱分解等の熱改質反応、接触分解やシフト反応等の各種接触改質反応、部分酸化改質など）も適宜適用することができる。その際、異なる種類の改質反応を適宜組み合わせる利用してもよい。例えば、水蒸気改質反応は一般に吸熱反応であるので、この吸熱分を補うべく水蒸気改質反応と部分酸化を組み合わせたものでよいし、水蒸気改質反応等によって生成（副生）するCOをシフト反応を利用してH<sub>2</sub>Oと反応させその一部を予めCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に転化するなど各種の組み合わせが可能である。

【0024】こうした改質反応は、一般に、水素の収率ができるだけ大きくなるように、触媒あるいは反応条件等を選定するが、COの副生を完全に抑制することは困難であり、たとえシフト反応を利用しても改質ガス中のCO濃度の低減には限界がある。

【0025】実際、メタン等の炭化水素の水蒸気改質反応については、水素の得率及びCOの副生の抑制のために、次の（2）式あるいは（3）式：

※【0026】また、同様に、メタノールの水蒸気改質反応については、次の（4）式：



ものが適用可能であるが、水蒸気改質反応や分解反応等の多くの改質反応は吸熱反応であるので、一般に、熱供給性のよい反応装置若しくは反応器（熱交換器型の反応装置など）が好適に使用される。そのような反応装置としては、例えば、多管型反応器、プレートフィン型反応器などがあり、熱供給の方式としては、例えば、バーナー等による加熱、熱媒による方法、部分酸化を利用する触媒燃焼による加熱などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0030】改質反応の反応条件は、用いる原料、改質反応、触媒、反応装置の種類あるいは反応方式等の他の条件によって異なるので適宜定めればよい。いずれにしても、原料（燃料）の転化率を十分に（好ましくは100%あるいは100%近くまで）大きくし、かつ、水素の得率ができるだけ大きくなるように諸条件を選定するのが望ましい。また、必要に応じて、未反応の炭化水素やアルコール等を分離しリサイクルする方式を採用してもよい。また、必要に応じて、生成したあるいは未反応分のCO<sub>2</sub>や水分等を適宜除去してもよい。

【0031】このようにして、水素含有量が大きく、かつ、炭化水素やアルコール等の水素以外の燃料成分が十分に低減された所望の改質ガスを得る。なお、得られる改質ガス中のCO濃度を、水素1モル対して、通常、0.10モル以下、好ましくは、0.04モル以下にし

ておくのが好適であり、この改質工程の段階でCO濃度をこのような比較的低濃度に調整しておくことによってその後のCOの転化除去反応の負担がそれだけ軽くなる。

【0032】なお、本発明の方法は、CO<sub>2</sub>含有量の低い水素ガスに対してもCOの選択転化除去に良好な成績を示すが、本発明に用いられる触媒をCOの選択転化除去に用いた場合、改質ガス中にCO<sub>2</sub>が多量に存在するような条件でも、COを効率的に選択転化除去することを可能にする。そこで、本発明においては、燃料電池システムにおいて一般的なCO<sub>2</sub>の濃度の改質ガス、すなわち、CO<sub>2</sub>を10～40体積%、好ましくは15～30体積%含有する改質ガスを用いる。改質ガス中のCO<sub>2</sub>を10体積%未満にするためには、ガス洗浄装置等により除去する必要がある、その結果制御の複雑化、システムの大型化、コストの上昇という不都合もある。一方、CO<sub>2</sub>の含有量が40体積%を超えると、結果的に得られる燃料電池用水素含有ガス中の水素分圧が低くなり、燃料電池の電圧を低下させる。また、本発明の方法はCO濃度が低い(0.6容量%以下)水素ガス中のCO濃度も有効に低減でき、CO濃度が高い(0.6～2.0容量%)水素ガス中のCO濃度も有効に低減することができる。

#### 【0033】2. COの選択的転化除去工程

本発明の方法においては、上記のようにして得たCO、CO<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>を含有する水素ガスを触媒に接触させ、改質ガス等の水素ガス中のCOを選択的に転化除去する。

【0034】本発明の方法において、触媒としては、酸化チタンにルテニウムを担持した触媒を用いる。この触媒を用いることにより水素ガス中に炭酸ガスが10%以上存在するような条件でも80～350℃という比較的高い温度を含む広い温度域においてCOの選択転化除去を効率的に行うことができる。また、COの転化除去反応は同時に起こる副反応の水素の酸化反応と同様、発熱反応であり、そこで発生した熱を回収して燃料電池内で活用することは発電効率を向上させる上で効果がある。

【0035】ルテニウムを担持するには、例えば、RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>・7NH<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>(RuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O))、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(RuCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O))、K<sub>2</sub>(RuCl<sub>5</sub>(NO))、RuBr<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>、Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(Ru<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>)OAc・nH<sub>2</sub>O、K<sub>4</sub>(Ru(CN)<sub>6</sub>)・nH<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>(Ru(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)(NO))、(Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)Cl<sub>3</sub>、(Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)Br<sub>3</sub>、(Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>、(Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)Br<sub>2</sub>、(Ru<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>)Cl<sub>6</sub>・H<sub>2</sub>O、(Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>、(Ru(OH)(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、(RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)、(RuClH(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)・C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>、(RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、

)、(RuClH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、(RuH<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、(RuCl<sub>2</sub>(cod))<sub>n</sub>、(Ru(CO)<sub>12</sub>)、(Ru(acac)<sub>3</sub>)、(Ru(HCOO)(CO))<sub>n</sub>、(Ru<sub>2</sub>I<sub>4</sub>(p-cymene))<sub>2</sub>などのルテニウム塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液が用いられる。特に好ましくは、RuCl<sub>3</sub>、Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>・7NH<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>Oが用いられる。

【0036】担体として用いられる酸化チタンとしては、Ti<sub>m</sub>O<sub>n</sub>(m及びnは正の数を表わす。)で表わせるチタンの酸化物が用いられる。Ti<sub>m</sub>O<sub>n</sub>とは、例えば、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>3</sub>等が考えられる。特に、TiO<sub>2</sub>、即ちチタニアとしては、非晶質型、ルチル型、アナターゼ型等が用いられる。

【0037】担持処理におけるルテニウムの担持量は特に制限はないが、通常、酸化チタンに対してルテニウムとして0.1～10重量%が好ましく、特に0.3～3重量%の範囲が最適である。このルテニウムの含有量があまり少ないと、COの転化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にするとルテニウムの使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。

【0038】担持処理の条件は、特に制限はなく各種状況に応じて適宜選定すればよいが、通常、室温～90℃において1分～10時間、担体を触媒調製液と接触させればよい。

【0039】担体にルテニウムを担持した後、得られた触媒を乾燥する。触媒としての使用前に、焼成処理、または焼成処理及び水素還元を行うことが好ましい。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、ロータリーエバポレーター若しくは送風乾燥機による乾燥が行われる。乾燥後、触媒を通常、350～550℃、好ましくは380～500℃で通常、2～6時間、好ましくは2～4時間焼成する。水素還元は、通常、水素気流下、450～550℃、好ましくは480～530℃の温度で、1～5時間、好ましくは1～2時間行う。

【0040】なお、このようにして調製される触媒の形状及びサイズとしては、特に制限はなく、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状など、一般に使用されている各種の形状及び構造のものが利用可能である。

【0041】以上のようにして得られる触媒に、水素を主成分としかつCO<sub>2</sub>、CO及びO<sub>2</sub>を含有する水素ガスを接触させ、COの選択的転化除去反応を行う。

【0042】改質ガスに酸素含有ガスを添加した水素ガスを用いる場合、通常、純酸素(O<sub>2</sub>)、空気あるいは酸素富化空気が好適に使用される。該酸素含有ガスの添加量は、酸素/CO(モル比)が好ましくは、0.5～5、更に好ましくは1～4となるように調整するのが適当である。この比が小さいとCOの除去率が低くなり、大きいと水素の消費量が多くなり過ぎて好ましくない。

【0043】反応圧力は、通常、常圧～10 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧～4 kg/cm<sup>2</sup>G、特に好ましくは常圧～2 kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲で行う。ここで、もし、反応圧力をあまり高く設定しようとする、昇圧のための動力をその分大きくする必要があるので経済的に不利になるし、特に、10 kg/cm<sup>2</sup>Gを超えると高圧ガス取締法の規制を受けるし、また、爆発限界が広がるので安全性が低下するという問題も生じる。

【0044】前記反応は、通常、100℃以上、好ましくは、100～300℃という非常に広い温度範囲で、CO転化反応に対する選択性を安定的に維持しつつ、好適に行うことができる。この反応温度が100℃未満では反応速度が遅くなるので実用的なSV（空間速度）の範囲ではCOの除去率（転化率）が不十分となりやすい。

【0045】このCOの転化除去の工程におけるCOの転化反応は発熱反応であるため、反応により触媒層の温度は上昇する。触媒層の温度が高くなりすぎると、通常、触媒のCO転化除去の選択性が悪化する。

【0046】また、前記反応は、通常、GHSV（供給ガスの標準状態における供給体積速度及び使用する触媒層の見かけの体積基準の空間速度）を5000～50000 h<sup>-1</sup>の範囲に選定して行うのが好適である。ここで、GHSVを小さくすると大型の反応装置が必要となり、一方、GHSVをあまり大きくするとCOの除去率が低下する。好ましくは6000～20000 h<sup>-1</sup>の範囲に選定する。

【0047】このCOの転化除去に用いる反応装置としては、特に制限はなく、上記の反応条件を満たせるものであれば各種の形式のものが適用可能であるが、この転化反応は発熱反応であるので温度制御を容易にするために反応熱の除去性のよい反応装置若しくは反応器を用いることが望ましい。具体的には例えば、多管型、あるいは、プレートフィン型等の熱交換型の反応器が好適に使用される。場合によっては、冷却媒体を触媒層内に循環したり、触媒層の外側に冷却媒体を流通させたりする方法を採用することもできる。

【0048】こうして本発明の方法によって製造された水素含有ガスは、上記したようにCO濃度が十分に低減されているので燃料電池の白金電極触媒の被毒及び劣化を十分に低減することができ、その寿命及び発電効率・発電性能を大幅に向上することができる。また、このCOの転化反応により発生した熱を回収することも可能である。また、比較的高濃度のCOを含む水素ガス中のCO濃度を十分に低減することができる。

【0049】本発明により得られた水素含有ガスは、各種のH<sub>2</sub>燃焼型燃料電池の燃料として好適に使用することができ、特に、少なくとも燃料極（負極）の電極に白金（白金触媒）を用いるタイプの各種のH<sub>2</sub>燃焼型燃料電池（リン酸型燃料電池、KOH型燃料電池、固体高分

子電解質型燃料電池をはじめとする低温作動型燃料電池など）への供給燃料として有利に利用することができる。

【0050】なお、従来の燃料電池システムの改質装置（改質装置の後に変成装置がある場合、その変成装置も改質装置の一部とみなしている）と燃料電池の間に、本発明の方法に従った酸素導入装置と酸化反応装置を組み込むことによって、あるいは、すでに酸素導入装置と転化反応装置を具備しているものではCOの転化除去触媒として前記触媒を用い反応条件を前記のように調整することによっても、従来よりもずっと優れた燃料電池システムを構成することが可能となる。

#### 【0051】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 【0052】実施例1

塩化ルテニウムのエタノール溶液（0.376 M、2 cc）に水を50 cc 添加した溶液を含浸液として用い、この含浸液中に担体として出光チタニア I T-S（出光興産株式会社製：非晶質型）を投入し、触媒を熟成した。ルテニウムは得られる触媒に対して1重量%（金属換算）になるように担持した。

【0053】触媒の乾燥は、ロータリーエバポレーターを用いて行った。乾燥後、マッフル炉で、120℃で2時間、500℃で4時間焼成を行った。非晶質型のチタニアは触媒調製後にアナターゼ型とルチル型の混合体となっている。

【0054】調製した触媒は、錠剤成形器により触媒を成形し、16～32メッシュに触媒の形状を整え、1 cc リアクター反応管に充填した後、水素気流中、500℃で1時間還元処理した。次いで、その触媒層に下記の組成の混合ガスをWHSV 10000 h<sup>-1</sup>の量で流通させ、COの転化除去反応を行った。反応圧力は1.0 kg/cm<sup>2</sup>Gとし、表1に示す反応温度で反応を行った。反応器入口CO濃度、反応器出口CO濃度及びこの反応における反応器出口CO濃度が10 ppm以下になる反応温度域を表1に示す。

【0055】なお、生成物の同定はガスクロマトグラフを用いて行った。また、入口及び出口における酸素、水素の定量はTCDにより、CO、CO<sub>2</sub>の定量はメタンコンバーターを用いてメタン化しFIDを用いて行った。

#### 【0056】実施例2

ルテニウム塩としてRu red [Ru<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>・7NH<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O]を用いて触媒を調製した。触媒の調製はルテニウム塩（0.068 g）を水（20 cc）に溶解したものを含浸液として用いて、実施例1と同じ担体を用いて含浸担持により行った。乾燥、焼成後、表1に記載の条件で実施例1と同様に反応を行っ

た。結果を表 1 に示す。

### 【0057】実施例 3

ルテニウム塩として  $\text{RuCl}_3$  を用いて触媒を調製した。触媒の調製はルテニウム塩を溶解したエタノール溶液 (0.356M、9cc) に水を 120cc 添加した溶液を含浸液として用いて、担体として CR-E L (石原産業製チタニア：ルチル型) を用いて含浸担持により行った。乾燥、焼成後、表 1 に記載の条件で実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 1 に示す。

### 【0058】比較例 1

ルテニウム塩として  $\text{RuCl}_3$  を用い、担体として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (HKD-24：住友化学工業株式会社製) を用いて含浸担持により行った。乾燥、焼成後、表 1 に記載の条件で実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 1 に示す。

### 【0059】比較例 2

ルテニウム塩として  $\text{RuCl}_3$  を用い、担体として  $\text{SiO}_2$  (CARI ACTG-10：FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD. 製) を用いて含浸担持により行った。乾燥、焼成後、表 1 に記載の条件で実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 1 に示す。

### \* 【0060】実施例 4

実施例 3 と同様な触媒を用い、乾燥、焼成後、表 1 に記載の条件で実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 1 に示す。

### 【0061】実施例 5

ルテニウム塩として  $\text{RuCl}_3$  を用いて触媒を調製した。触媒の調製はルテニウム塩を溶解したエタノール溶液 (0.356M、9cc) に水を 120cc 添加した溶液を含浸液として用いて、担体として和光純薬工業株式会社製アナターゼ型チタニアを用いて含浸担持により行った。乾燥、焼成後、表 1 に記載の条件で実施例 3 と同様な反応条件で反応を行った。結果を表 1 に示す。アナターゼ型のチタニアは、触媒調整後にアナターゼ型とルチル型の混合体となっている。

### 【0062】実施例 6

実施例 5 と同様な触媒を用い、乾燥、焼成後、表 1 に記載の条件で実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 1 に示す。

### 【0063】

【表 1】

	入口 CO 濃度 (%)	出口 CO 濃度 (ppm)	反応温度 (°C)	出口 CO 濃度が 10ppm 以下の反応温度域 (°C)
実施例 1	0.6	1	216	100 - 276
実施例 2	0.6	1	150	122 - 265
実施例 3	1.0	1	196	130 - 226
実施例 4	0.6	1	184	103 - 222
実施例 5	1.0	1	191	103 - 221
実施例 6	0.6	1	184	110 - 221
比較例 1	1.0	8	218	206 - 238
比較例 2	0.6	51	210	ナシ

供給ガス組成 CO：0.6、1 体積%、 $\text{O}_2$  (空気で供給)：2 体積%、 $\text{CO}_2$ ：入口 CO 濃度が 0.6 体積% のとき 15 体積%、入口 CO 濃度が 1.0 体積% のとき 25 体積%、 $\text{H}_2$ ：バランス

### 【0064】

【発明の効果】本発明の方法によれば、 $\text{CO}_2$  含有量が多い水素ガス中の CO を比較的高い温度範囲にわたって効率よく選択的に転化することが可能であり、水素-酸※ 40

※素型の燃料電池の水素極の白金の CO による被毒を防止することができ、電池を長寿命化させるとともに出力の安定性も向上させることができる。また本発明に用いられる触媒の CO の選択転化除去能を有する温度域が比較的高いことから、転化反応により発生した熱を回収して燃料電池内で活用することができ、発電効率を向上させることができる。